






SUBSTRATE FOR SOLAR CELL, SOLAR CELL USING THE SAME, AND METHOD OF MANUFACTURING THE SOLAR CELL

Patent number: JP2002237606
Publication date: 2002-08-23
Inventor: TOYAMA JO; SONODA YUICHI; MIYAMOTO YUSUKE
Applicant: CANON KK
Classification:
- **international:** C23C14/08; C23C14/08; (IPC1-7): H01L31/04
- **european:** C23C14/08L
Application number: JP20010368243 20011203
Priority number(s): JP20010368243 20011203; JP20000367986 20001204

Also published as:

 WO0247175 (A3)
 WO0247175 (A2)
 US6660931 (B2)
 US2003019519 (A1)
 CN1470078 (A)

more >>

Report a data error here**Abstract of JP2002237606**

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a solar cell having a zinc oxide film the various characteristics of which are optimized collectively by taking a measure to increase the R_s of the film, preventing the occurrence of shunts in the film, and improving the efficiency (particularly J_{sc}) and chemical stability of the film. **SOLUTION:** The solar cell uses a substrate having a metal surface, on which the zinc oxide film which is adjusted in moisture content to $\leq 7.5 \times 10^{-3}$ mol/cm³, preferably, to $\geq 4.0 \times 10^{-4}$ mol/cm³ is formed.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-237606
(P2002-237606A)

(43) 公開日 平成14年8月23日 (2002.8.23)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームト [®] (参考)
H 0 1 L 31/04		H 0 1 L 31/04	M 5 F 0 5 1

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願2001-368243 (P2001-368243)	(71) 出願人	000001007 キヤノン株式会社 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
(22) 出願日	平成13年12月3日 (2001.12.3)	(72) 発明者	遠山 上 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ ノン株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願2000-367986 (P2000-367986)	(72) 発明者	園田 雄一 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ ノン株式会社内
(32) 優先日	平成12年12月4日 (2000.12.4)	(74) 代理人	100096828 弁理士 渡辺 敬介 (外2名)
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 太陽電池用基板、それを用いた太陽電池及び太陽電池の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 R_s が大きくなる対策、シャントの防止、効率の向上 (特に J_{sc})、化学的安定性の向上を図り、総合的に見て諸特性が最適な酸化亜鉛膜を有する太陽電池を得る。

【解決手段】 金属表面を有する基板上に、単位体積あたりの水分量が $7.5 \times 10^{-3} \text{ mol/cm}^3$ 以下、好ましくは $4.0 \times 10^{-4} \text{ mol/cm}^3$ 以上である酸化亜鉛膜が形成されている太陽電池用基板を用いる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 金属表面を有する基板上に、膜中の水分量が $7.5 \times 10^{-3} \text{mol/cm}^3$ 以下である酸化亜鉛膜が形成されていることを特徴とする太陽電池用基板。

【請求項2】 前記酸化亜鉛膜の膜中の水分量が $4.0 \times 10^{-4} \text{mol/cm}^3$ 以上であることを特徴とする請求項1に記載の太陽電池用基板。

【請求項3】 前記酸化亜鉛膜の膜中の水分量が $1.0 \times 10^{-3} \text{mol/cm}^3$ 以上 $5.0 \times 10^{-3} \text{mol/cm}^3$ 以下であることを特徴とする請求項2に記載の太陽電池用基板。

【請求項4】 前記酸化亜鉛膜は、水溶液からの電気化学的反応による電析法により形成された膜であることを特徴とする請求項1乃至3のいずれかに記載の太陽電池用基板。

【請求項5】 前記酸化亜鉛膜は、水を含有する雰囲気下でスパッタリング法により形成された膜であることを特徴とする請求項1乃至3のいずれかに記載の太陽電池用基板。

【請求項6】 前記酸化亜鉛膜が複数の層からなることを特徴とする請求項1乃至5のいずれかに記載の太陽電池用基板。

【請求項7】 前記金属表面の金属が銀、アルミニウム、銅、銀合金、アルミニウム合金、銅合金のいずれかであることを特徴とする請求項1乃至6のいずれかに記載の太陽電池用基板。

【請求項8】 請求項1乃至7のいずれかに記載の太陽電池用基板の上に、少なくとも半導体層を有することを特徴とする太陽電池。

【請求項9】 基板上に水溶液を用いて酸化亜鉛膜を形成する工程と、該酸化亜鉛膜を第一の温度で乾燥する工程と、該酸化亜鉛膜上に前記第一の温度+100℃以下の第二の温度で半導体層を形成する工程とを有することを特徴とする太陽電池の製造方法。

【請求項10】 前記第二の温度を前記第一の温度以下とすることを特徴とする請求項9に記載の太陽電池の製造方法。

【請求項11】 前記第一の温度を200℃以上400℃以下とすることを特徴とする請求項9または10に記載の太陽電池の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ある一定量以下の水分を膜中に含んだ酸化亜鉛薄膜が金属表面を有する基板上に形成された太陽電池用基板、それを用いた太陽電池及び太陽電池の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】真空プロセスによって酸化物薄膜を形成する方法としては、蒸着法、スパッタ法、CVD法等が良く知られている。これらの方法で酸化物薄膜を作製す

る場合には、真空炉壁に吸着している水分が薄膜中に取り込まれる可能性はある。しかしながら、このような場合の膜中水分量に関して記載された先行技術はない。

【0003】真空プロセス中に積極的に水分子を導入して酸化物を形成する方法に関しては、たとえば、特開昭61-64874号公報で開示されている。それによると、「水蒸気を添加したアルゴンガスをスパッタガスとして、酸化物の堆積を行う。」とあるが、特に、堆積後の酸化膜中に含まれる水の量に関しての記載はない。

【0004】真空プロセスに代わり、水溶液の電気化学的反応を利用して酸化物を堆積する方法（電析法）がいくつか開示されている。たとえば、特開平11-30289号公報「酸化物薄膜の製造方法」では、金属種を含む水和物または水酸化物または含水物を基板上に堆積させた後、通電パルスのデューティー比を変えることにより溶解を押さえながら脱水を行い目的酸化物を作製する。ここでは、電析法により堆積された酸化物に何等かの形で水が存在することが従来技術として開示されている。更に、その水等の存在が膜の信頼性を下げってしまうために脱水が必要であると記載されている。しかしながら、目的酸化物中に含まれる水の量に関しての記載は一切ない。

【0005】また、特開平10-140373号公報では、硝酸イオンと亜鉛イオンを含む水溶液中に炭水化物を添加した水溶液中で、電流を流すことにより基板側に酸化亜鉛薄膜を形成する方法（電析法による）が開示されている。しかしながら、酸化亜鉛薄膜中に含まれる水の量に関しての記載はない。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明者らは、酸化物薄膜中に含まれる水分量によって太陽電池用基板としての適、不適があるのではないかと考えた。そこで、太陽電池用として最適な基板を得るために、スパッタ法による酸化亜鉛膜の検討、スパッタ法による水蒸気の導入による酸化亜鉛膜の検討、および電析法による水溶液中からの析出による酸化亜鉛膜の検討を行った。

【0007】その結果、電析法による水溶液中からの析出によって作製した酸化亜鉛膜では、電気抵抗値が一定しないという不都合が見出された。その理由は明らかではないが、2桁以上抵抗が変化をし、高抵抗になった場合には太陽電池の初期特性を下げてしまった。

【0008】また、特に、工業的生産性を考えて大面積化をする際には、均一性、密着性等が不十分であることがあった。

【0009】本発明は、上記事情に鑑み、総合的に見て諸特性が最適な酸化亜鉛膜を有する太陽電池用基板及びそれを用いた太陽電池を得ることを目的とする。

【0010】

【課題を解決するため手段】即ち、本発明は、金属表面を有する基板上に、膜中の水分量が $7.5 \times 10^{-3} \text{mol}$

10

20

30

40

50

1/cm³以下である酸化亜鉛膜が形成されていることを特徴とする太陽電池用基板に関する。

【0011】上記本発明の太陽電池用基板は、更なる好ましい特徴として、「前記酸化亜鉛膜の膜中の水分量が $4.0 \times 10^{-4} \text{ mol/cm}^3$ 以上であること」、「前記酸化亜鉛膜の膜中の水分量が $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/cm}^3$ 以上 $5.0 \times 10^{-3} \text{ mol/cm}^3$ 以下であること」、「前記酸化亜鉛膜は、水溶液からの電気化学的反応による電析法により形成された膜であること」、「前記酸化亜鉛膜は、水を含有する雰囲気下でスパッタリング法により形成された膜であること」、「前記酸化亜鉛膜が複数の層からなること」、「前記金属表面の金属が銀、アルミニウム、銅、銀合金、アルミニウム合金、銅合金のいずれかであること」、を含む。

【0012】また本発明は、上記本発明の太陽電池用基板の上に、少なくとも半導体層を有することを特徴とする太陽電池に関する。

【0013】さらに本発明は、基板上に水溶液を用いて酸化亜鉛膜を形成する工程と、該酸化亜鉛膜を第一の温度で乾燥する工程と、該酸化亜鉛膜上に前記第一の温度+100℃以下の第二の温度で半導体層を形成する工程とを有することを特徴とする太陽電池の製造方法に関する。なお、前記半導体層の上に、さらに半導体層などの層を形成する場合、この層（前記酸化亜鉛膜と直接、接していない層）の形成温度は問わない。

【0014】かかる発明に至った経緯について下記に示す。

【0015】本発明者らは、前述した酸化亜鉛膜を有する太陽電池用基板における問題点が、酸化亜鉛膜に含まれる水分量に大きく依存するのではないかと考え、以下のような実験を行った。

【0016】（水分量の測定と抵抗値、反射率等との関係）市販のスパッタ装置（日本真空製）にて、SUS430（2D表面）基板上にアルゴン雰囲気中で設定温度200℃で、銀を800nm、続けて酸化亜鉛膜を1μm*

*m成膜した（サンプルA）。

【0017】次に、同様の条件で銀を成膜した後、水の分圧を5、10、15、30%と変化させ、酸化亜鉛膜を1μm成膜した（サンプルB～E）。さらに、水の分圧を0.1%に変化させて酸化亜鉛膜を1μm成膜したサンプルも用意した（サンプルL）。

【0018】更に、上記条件で銀を成膜した基板をカソードとし、亜鉛板をアノードとして硝酸亜鉛水溶液中より電析法にて銀上に酸化亜鉛を1μm成膜した（サンプルF）。また、このサンプルFに対して、いくつか異なる乾燥条件のもとで乾燥させたサンプルを作製した（サンプルG～K）。

【0019】こうして各サンプルを数枚ずつ作製し、カールフィッシャー水分測定器（京都電子製 MKC-510）にかけて水分量を測定した。

【0020】また、各サンプルの酸化亜鉛膜上に真空蒸着機で0.25cm²のマスクを用いてCr続いてAuの金属を蒸着し上部電極とし、SUS基板との間の電気抵抗の値を測定した。電気抵抗の測定は、測定針を含めた測定系自体に0.1Ωcm²程の回路抵抗があるもので、その程度は誤差を含むと考えられる。

【0021】さらに、各サンプルの全反射率、乱反射率を分光計（日本分光製 V-570）にて波長400nm～1200nm範囲で測定した。

【0022】測定結果を表1に示す。水分量は、酸化亜鉛膜の基板表面8cm²あたりの水分量を測定し、酸化亜鉛膜1cm³あたりに含まれる水分量に換算したものをmol数で表示した。電気抵抗の値は上述した誤差を含んだ無補正の値である。全反射率、乱反射率は、波長800nmの値を用いたが、測定結果に振幅がある場合には、振幅の山と谷に接する曲線をそれぞれ描き、波長800nmでの山に接した曲線の値と谷に接した曲線の値との平均値を用いた。

【0023】

【表1】
各成膜条件における酸化亜鉛膜中の水分量と電気抵抗、反射率の関係

サンプル名	主な作製条件	水分量 (mol/cm ³)	電気抵抗 (Ωcm ²)	全反射率 (%)	乱反射率 (%)
A	スパッタ、水なし	$(0.18 \sim 0.36) \times 10^{-3}$	0.20～0.32	92	68
B	スパッタ、水分圧6%	$(0.67 \sim 1.01) \times 10^{-3}$	0.35～0.50	92	73
C	スパッタ、水分圧10%	$(0.68 \sim 1.09) \times 10^{-3}$	0.32～0.53	93	72
D	スパッタ、水分圧15%	$(0.70 \sim 1.13) \times 10^{-3}$	0.38～0.55	93	75
E	スパッタ、水分圧30%	$(0.75 \sim 1.21) \times 10^{-3}$	0.46～0.58	93	76
F	電析、乾燥なし	$(0.77 \sim 1.08) \times 10^{-3}$	2.6～95.6	93	78
G	電析、乾燥条件①	$(0.70 \sim 0.98) \times 10^{-3}$	2.8～18.2	93	79
H	電析、乾燥条件②	$(0.55 \sim 0.73) \times 10^{-3}$	3.0～3.4	93	79
I	電析、乾燥条件③	$(0.44 \sim 0.63) \times 10^{-3}$	0.50～0.55	93	78
J	電析、乾燥条件④	$(0.24 \sim 0.32) \times 10^{-3}$	0.45～0.48	93	79
K	電析、乾燥条件⑤	$(0.78 \sim 1.11) \times 10^{-3}$	0.45～0.60	93	77
L	スパッタ、水分圧0.1%	$(0.39 \sim 0.46) \times 10^{-3}$	0.26～0.42	92	70

【0024】表1からいくつかのことが分かる。まず、※50※スパッタ法により作製した水なしサンプルAでは、水を

導入していないにもかかわらず、成膜後の膜に水分が含まれていると考えられる。これは、真空炉壁に吸着していた水が膜中に取り込まれた分と水分量測定までの間に大気中の水分が膜表面に吸着した分であると考えられる。

【0025】スパッタ中に水を加えたサンプルB～Eでは、ほんのわずかではあるが酸化亜鉛膜中に取り込まれる水分量が増えていくのが分かる。

【0026】電析法（乾燥なし）で作製したサンプルFには、スパッタにより形成したサンプルに比べて10倍以上の水分が含まれている。電析法で作製したサンプルF～Kは、乾燥温度、乾燥時間を変えることで酸化亜鉛膜中の水分量を任意に調整することができる。ここでは、サンプルFからサンプルJにかけて水分量を減らした。

【0027】各サンプルの反射率は、全反射率はほとんど変わらないが、乱反射率は水分量の増加と共に増え、おおむね水分量が $1 \times 10^{-3} \text{ mol/cm}^3$ 程度で乱反射率が77～79%となる。この乱反射率の増加は、成膜中に酸化亜鉛膜中に取り込まれた酸素（スパッタ法では水分子という形で酸素と成膜中に水が分解してできた酸素、電析法ではそのほとんどが水分子という形で酸素と考えている）により酸化亜鉛膜の透明度が上がったこと、および、理由は分からないが、水を含むことにより酸化亜鉛膜の表面のモロフォロジーが凹凸の進む方向に変化したためと考えられる。

【0028】太陽電池用基板としては乱反射率が高ければ高いほど光閉じ込め効果によるJscの向上が期待できる。本実験のように、基板表面の金属層に銀を用いた場合には、乱反射率が70%以上あれば光閉じ込め効果は十分期待できるが、水をより多く含んだサンプルではよりこの効果によるJscの向上が期待できる。

【0029】酸化亜鉛膜中に含まれる水分量が増えるに伴い、おおむね電気抵抗の値も少しずつ増える。太陽電池に用いた場合には、ある程度の電気抵抗を持っていた方がシャントを引き起こしにくくする効果がある。特に、高温、高湿の環境下ではシャントしにくいという観点で著しい効果が期待できる。

【0030】しかしながら、サンプルF、Gでは、電気抵抗の値が非常に高く、太陽電池用基板として使用した場合、太陽電池のシリーズ抵抗を上げてしまい、初期の特性を著しく低下させてしまうおそれがある。電気抵抗の値としては、サンプルHの $3.0 \sim 3.4 \Omega \text{ cm}^2$ が太陽電池として用いるには、ほぼ上限である。このことから、酸化亜鉛膜中の水分量は $0.75 \times 10^{-2} \text{ mol/cm}^3$ 以下であるのが好適である。

【0031】（還元雰囲気中での加熱）表1中のサンプルA、サンプルD、サンプルJ、サンプルLを真空炉内で水素雰囲気中に133Pa（1Torr）、400℃

で30分間加熱した後、取り出し、目視にて表面を観察した。サンプルD、サンプルJでは、加熱前後での変化は見られなかったが、サンプルAに関しては、加熱後に酸化亜鉛膜表面が黒ずんでいた。また、サンプルLに関しては、加熱後わずかな黒ずみが見られる場合があった。これらは、太陽電池としての特性に問題はないと考えられるが、水をより含んでいた方が、還元雰囲気中では、より安定であった。これは、水をある程度以上、具体的には $4.0 \times 10^{-3} \text{ mol/cm}^3$ 以上含んだサンプルD、サンプルJ、サンプルLの場合には、わずかながら亜鉛に対して酸素リッチな酸化亜鉛膜であるがために、この基板上に太陽電池（半導体膜）を形成する際と同等の条件の還元雰囲気中でも化学的に安定で、光学的特性を損なわれないためと考えられる。

【0032】（電子顕微鏡による観察）表1中のサンプルA、サンプルB、サンプルD、サンプルJの酸化亜鉛膜表面を電子顕微鏡で観察した。水の量が増えていくにつれて、表面の凹凸が少しずつ進んでいくのがわかった。特に、サンプルJでは、他のサンプルに比べ凹凸が進んでいた。これは、ある程度以上の水を含んでいるため、水が存在するための粒界のようなものが通常のスパッタ等の真空プロセスで作った酸化亜鉛膜より多いため、ごつごつと岩がごろごろしているような形状を形成すると思われる。そのため、高い乱反射率が得られ、光閉込め効果によるJscの向上がより期待できる。

【0033】（クロスハッチ試験／基盤目テープ法）サンプルA上にサンプルJと同一処方で酸化亜鉛膜のみを形成したものをサンプルMとし、サンプルMとサンプルJのクロスハッチ試験（JIS規格）を行った。試験結果は、サンプルMで10点、サンプルJで8点だった。

【0034】以上、いくつかの実験からわかったことは、酸化亜鉛膜中に含まれる水分量が増えていくに伴い、酸化亜鉛膜表面の凹凸が発達すること、乱反射率が増加することがわかった。また、酸化亜鉛膜中に含まれる水分量が増えていくに伴い、電気抵抗はわずかながら増加し、シャントを起こしにくくする効果が期待できる。しかしながら、膜中の水分量が多すぎる場合には電気抵抗が不安定だったり、高抵抗となったりして太陽電池用基板としては不適であった。

【0035】また、密着性という観点では、単層より2層にしたほうがより優れていた。

【0036】本発明者らは、以上の実験結果に基づき、前記目的を達成すべく鋭意検討した結果、上述の構成を有する本発明を完成した。

【0037】以上のことから、酸化亜鉛膜中の水分量は $7.5 \times 10^{-3} \text{ mol/cm}^3$ 以下が好ましく、 $4.0 \times 10^{-4} \text{ mol/cm}^3$ 以上がより好ましい。さらに、低抵抗でかつ高乱反射率という観点からは、 $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/cm}^3$ 以上 $5.0 \times 10^{-3} \text{ mol/cm}^3$ 以下が最適範囲であるといえる。

【0038】

【発明の実施の形態】本発明の実施形態に用いられる金属表面を有する基板、および電析法について以下に述べる。

【0039】(金属表面を有する基板)本発明に用いられる基板材料は、酸化亜鉛膜成膜面に光学的に反射率の高い材料を有するものが適している。また、電気化学的に酸化亜鉛膜を堆積する際には、酸化亜鉛膜成膜面に電気的な導通がとれ、電析浴に短時間で侵されない金属表面のものなら使用でき、SUS、Ag、Al、Cu、Fe、これらの合金などの金属が用いられる。金属コーティングを施したPETフィルムなども利用可能である。これらの点から、太陽電池用基板として用いるには、酸化亜鉛膜成膜面に、特に、銀、アルミニウム、銅、銀合金、アルミニウム合金、銅合金を有するものが優れている。また、大面積化を伴う工業的な生産を考えた場合、素子化プロセス等を後工程で行うには、SUS製の長尺基板の表面上に銀、アルミニウム、銅、銀合金、アルミニウム合金、銅合金が堆積されたものが優れている。

【0040】SUSは非磁性SUS、磁性SUSいずれも適用できる。前者の代表はSUS304であり研磨性に優れていて0.1s程度の鏡面とすることも可能である。後者の代表はフェライト系のSUS430である。

【0041】SUSの表面は、平滑でも良いし、粗面でもよい。SUSの圧延プロセスにおいて圧延ローラーの種類を変えたりすることにより表面性が変わる。BAと称するものは鏡面に近く、2Dにあっては凹凸が顕著である。いずれの面においても、SEM(電子顕微鏡)下での観察では、ミクロン単位の抉れなどが目立つことがある。太陽電池用基板としては、大きなうねり状の凹凸よりも、ミクロン単位の構造の方が太陽電池の特性には、良い方向にも悪い方向にも大きく反映する。

【0042】銀、アルミニウム、銅、銀合金、アルミニウム合金、銅合金の表面は、平滑でも良いし、粗面でもよい。太陽電池用基板としては、適度なミクロン単位の凹凸構造を有すると乱反射率の向上が期待できる。しかしながら、凹凸構造がきつすぎると太陽電池のV_{oc}を落してしまったり、シャントを誘発してしまったりする場合もあるので、注意が必要である。また、金属表面が平滑な場合には、酸化亜鉛膜で凹凸、形状等を変えてやることで、上記と同じように乱反射率の向上が期待できる。この際にも、凹凸構造がきつすぎると太陽電池のV_{oc}を落してしまったり、シャントを誘発してしまったりする場合もあるので、注意が必要である。

【0043】(電析法)ピーカー等の耐腐食容器に、電析析出水溶液を入れ、磁気攪拌子で攪拌しながら、金属表面を有する基板をカソードとし、対向電極をアノードとして直流電源を接続し通電することにより、カソード上に酸化亜鉛膜を形成する。

【0044】電析析出水溶液としては、少なくとも硝酸

イオンと亜鉛イオンを含む水溶液であり、その濃度は好ましくは、0.002mol/l~3.0mol/l、さらに好ましくは0.01mol/l~1.5mol/l、最適には0.05mol/l~0.7mol/lである。この様にすることで、光閉じ込め効果に適したテクスチャー構造の酸化亜鉛膜を効率よく形成できる。

【0045】また、サッカロースまたはデキストリンを水溶液に含有させると、これら添加剤が電析析出反応を適正化するように働いて酸化亜鉛膜の異常成長を抑制する事ができ、成膜面の均一性を良好にできる。このようにする事で光閉じ込め効果の高い、テクスチャー構造の酸化亜鉛膜を、歩留まりよく形成することができる。このようにサッカロースまたはデキストリンを含ませる場合には、サッカロースの濃度は好ましくは、1g/l~500g/l、さらに好ましくは3g/l~100g/lであり、デキストリン濃度は好ましくは0.01g/l~10g/l、さらに好ましくは0.025g/l~1g/lである。

【0046】基板と対向電極間に流す電流値は、好ましくは0.1mA/cm²~100mA/cm²、さらに好ましくは1mA/cm²~30mA/cm²、最適には4mA/cm²~20mA/cm²である。

【0047】また、浴中のpHは3以上、電気伝導度は10mS/cm以上、溶液温度は60℃以上とすることで、異常成長の少ない均一な酸化亜鉛膜を効率よく形成できる。

【0048】

【実施例】(実施例1)厚さ0.15mmのSUS430(2D表面)板を5cm角に切り出した。この板上にスパッタ装置(ULVAC製 SBH-2206DE)で、アルゴン雰囲気中0.399Pa(3.0mTorr)、350℃、0.3Aの定電流を印加し、銀を800nm成膜した。

【0049】次に、硝酸亜鉛0.2molとデキストリン0.1gを純水1リットルに溶解した水溶液をビーカーにとり、82℃に加熱した。この水溶液中で前記スパッタにて作製したSUS/銀基板をカソードとし、純度4Nの5cm角の亜鉛板をアノードとして直流電流を定電流モードで180mA印可し、厚さ1.2μmの酸化亜鉛膜をSUS/銀基板上に成膜した。この時のアノードと基板の間の距離は2cmとした。また、成膜中は、磁気攪拌子で水溶液を攪拌した。

【0050】こうして得られたサンプルをポータブル電気炉(アサヒ理化製作所製 AFM-10)にいれ、設定温度300℃で10秒間加熱し、取り出し、カルフィッシャー水分測定器(京都電子製 MKC-510)にかけて水分量を測定した。

【0051】また、上記酸化亜鉛膜上に真空蒸着機で0.25cm²のマスクを用いてCr続いてAuの金属を蒸着し上部電極とし、SUS基板との間の電気抵抗の

値を測定した。電気抵抗の測定は、測定針を含めた測定系自体に $0.1\Omega\text{cm}^2$ 程の回路抵抗があるので、その程度は誤差を含むと考えられる。

【0052】さらに、それぞれのサンプルの全反射率、乱反射率を分光計（日本分光製 V-570）にて波長 $400\text{nm}\sim 1200\text{nm}$ の範囲で測定した。

【0053】水分量は、酸化亜鉛膜の基板表面 8cm^2 あたりの水分量を測定し、酸化亜鉛膜 1cm^3 あたりに含まれる水分量に換算したものを mol 数に換算した。電気抵抗の値は上述した誤差を含んだ無補正の値である。全反射率、乱反射率は、測定結果に振幅があったため、振幅の山と谷に接する曲線をそれぞれ描き、波長 800nm での山に接した曲線の値と谷に接した曲線の値との平均値を用いた。

【0054】その結果は、水分量が $5.0\times 10^{-3}\text{mol}/\text{cm}^3$ 、電気抵抗は $0.50\Omega\text{cm}^2$ 、全反射率は92%、乱反射率は79%であり、太陽電池用基板としては十分な値を示した。

【0055】（実施例2）実施例1と同様に酸化亜鉛膜まで堆積した後、ポータブル電気炉（アサヒ理化製作所製 AFM-10）にいれ、設定温度 400°C で5秒間加熱し、取り出し、水分量、電気抵抗、反射率の測定を行った。

【0056】その結果は、水分量が $4.2\times 10^{-3}\text{mol}/\text{cm}^3$ 、電気抵抗は $0.51\Omega\text{cm}^2$ 、全反射率は93%、乱反射率は79%であり、太陽電池用基板としては十分な値を示した。

【0057】（実施例3）実施例1と同様に酸化亜鉛膜まで堆積した後、ポータブル電気炉（アサヒ理化製作所製 AFM-10）にいれ、設定温度 200°C で40秒間加熱し、取り出し、水分量、電気抵抗、反射率の測定を行った。

【0058】その結果は、水分量が $5.5\times 10^{-3}\text{mol}/\text{cm}^3$ 、電気抵抗は $3.1\Omega\text{cm}^2$ 、全反射率は93%、乱反射率は78%であった。電気抵抗の値は、実施例1、実施例2に比べて少し高く、太陽電池用基板としては上限であるが、実用上は問題のない値を示した。

【0059】（実施例4）厚さ 0.15mm のSUS4*

*30（2D表面）板を 5cm 角に切り出した。この板上にスパッタ装置（ULVAC製 SBH-2206DE）で、アルゴン雰囲気中 0.399Pa （ 3.0mTorr ）、 350°C 、 0.3A の定電流を印加し、銀を 800nm 成膜した。

【0060】続けて酸素分圧が30%となるように酸素を導入し、アルゴンと酸素の混合雰囲気中 0.466Pa （ 3.5mTorr ）、 350°C 、 0.5A の定電流を印加し、酸化亜鉛膜を $1.2\mu\text{m}$ 成膜し、水分量、電気抵抗、反射率の測定を行った。

【0061】その結果は、水分量が $1.11\times 10^{-3}\text{mol}/\text{cm}^3$ 、電気抵抗は $0.52\Omega\text{cm}^2$ 、全反射率は92%、乱反射率は74%と太陽電池用基板として十分な値を示した。

【0062】（比較例1）実施例1と同様に酸化亜鉛膜まで堆積した後、加熱乾燥することなく、取り出し、水分量、電気抵抗、反射率の測定を行った。

【0063】その結果は、水分量が $8.1\times 10^{-3}\text{mol}/\text{cm}^3$ 、電気抵抗は $3.5\sim 20.3\Omega\text{cm}^2$ と高抵抗でかつ不安定であり、太陽電池用基板としては不適当であった。

【0064】（実施例5）実施例1～4、比較例1で作製した5つの基板の上に半導体層、透明導電層、集電電極層を順に堆積し、太陽電池を作製した。

【0065】ここでは半導体層としては酸化亜鉛膜側から材料ガスとして SiH_4 、 PH_3 、 H_2 を用い、電力を投入し厚み 10nm のn型a-Si層を、さらに SiH_4 、 GeH_4 、 H_2 を用い、厚み 500nm のi型a-SiGe層を、さらに SiH_4 、 BF_3 、 H_2 を用い、厚み 10nm のp型 $\mu\text{c-Si}$ 層を順次形成したnip半導体層からなる光起電力素子を用いた。なお、n型a-Si層の成膜温度は 200°C とした。

【0066】透明導電層としては、ITOを蒸着法にて形成し、集電電極層としては、Cr続いてAuの金属を蒸着したものをを用いた。この時の太陽電池特性の相対比較を表2に示す。

【0067】

【表2】

水分量と太陽電池特性の関係

太陽電池用 基板	水分量 (mol/cm^3)	変換効率	短絡電流 (Jsc)	リ-ス'抵抗 (R_s)
実施例1	5.0×10^{-3}	100	100	100
実施例2	4.2×10^{-3}	100	101	99
実施例3	5.5×10^{-3}	98	98	110
実施例4	1.11×10^{-3}	96	97	98
比較例1	8.1×10^{-3}	88	96	200

（実施例1の値を100として相対的な比較を示した）

【0068】表2から以下のことが分かる。

【0069】酸化亜鉛膜中の水分量に応じて太陽電池のシリーズ抵抗は変化している。実施例3で1割程シリーズ抵抗が増えているが、変換効率はほとんど減っておらず※50

※問題はない。しかしながら、比較例1のように水が $8.1\times 10^{-3}\text{mol}/\text{cm}^3$ と増えると、途端にシリーズ抵抗が2倍となり著しく変換効率を下げてしまう。【0070】実施例4のように酸化亜鉛膜中の水分量が

1. $11 \times 10^{-3} \text{ mol/cm}^3$ と少ない場合には、わずかではあるが短絡電流の減少があり、実用上問題にならない程度の変換効率の低下が起こっている。これは、水分量が少ない酸化亜鉛膜は表面の凹凸が不十分で乱反射率が、実施例1〜3に比べ低いと考えられる。

【0071】次に、実施例5同様の条件でn型a-Si層の成膜温度を250℃にして太陽電池を形成したところ、実施例3の基板を用いた太陽電池は、変換効率（実施例1の基板を用いた太陽電池（n型a-Si層の成膜温度200℃）の値を100としたときの相対的な値、以下、同様）が95に低下した。また、目視により、酸化亜鉛膜が黒っぽく着色するのが観察された。これは、酸化亜鉛膜中の結合水がn型層形成時に脱離した影響と考えられる。

【0072】同様に、n型a-Si層の成膜温度を300℃、350℃、とふったところ、実施例3の基板を用いた太陽電池の変換効率は300℃で90になり、350℃で80になった。また、実施例1の基板を用いた太陽電池の変換効率は、350℃で97になった。他の場合では変換効率に変化は見られなかった。一方、n型a-Si層以外の半導体層の成膜温度も変化させてみたが、変換効率に差異は見られなかった。

【0073】これらの結果から、酸化亜鉛膜に接する半導体層の成膜温度は、酸化亜鉛膜の乾燥温度+100℃以下とすることが好ましく、酸化亜鉛膜の乾燥温度以下とすることがより好ましいことがわかる。

【0074】（実施例6）厚さ0.15mmのSUS430（2D表面）板を5cm角に切り出した。この板上にスパッタ装置（ULVAC製 SBH-2206DE）で、アルゴン雰囲気中0.399Pa（3.0mTorr）、250℃、0.25Aの定電流を印加し、アルミニウムを200nm、続けてアルゴン雰囲気中0.399Pa（3.0mTorr）、250℃、0.5Aの定電流を印加し、酸化亜鉛膜を100nm成膜した。

【0075】次に、硝酸亜鉛0.2molとデキストリン0.1gを純水1リットルに溶解した水溶液をビーカーにとり、82℃に加熱した。この水溶液中で前記スパッタにて作製したSUS/アルミニウム/酸化亜鉛からなる基板をカソードとし、純度4Nの5cm角の亜鉛板をアノードとして直流電流を定電流モードで180mA印可し、厚さ2.0μmの酸化亜鉛膜をSUS/アルミニウム/酸化亜鉛からなる基板上に成膜した。この時のアノードと基板の間の距離は2cmとした。また、成膜中は、磁気攪拌子で水溶液を攪拌した。

【0076】こうして得られたサンプルをポータブル電気炉（アサヒ理化製作所製 AFM-10）にいれ、設定温度350℃で10秒間加熱し、取り出し、実施例1同様に、水分量、電気抵抗、反射率の測定を行った。

【0077】その結果は、水分量が $3.2 \times 10^{-3} \text{ mol/cm}^3$ 、電気抵抗は $0.50 \Omega \text{ cm}^2$ 、全反射率は6

4%、乱反射率は50%であり、太陽電池用基板としては十分な値を示した。

【0078】（実施例7）実施例6と同様に酸化亜鉛膜まで堆積した後、ポータブル電気炉（アサヒ理化製作所製 AFM-10）にいれ、設定温度300℃で20秒間加熱し、取り出し、水分量、電気抵抗、反射率の測定を行った。

【0079】その結果は、水分量が $2.7 \times 10^{-3} \text{ mol/cm}^3$ 、電気抵抗は $0.44 \Omega \text{ cm}^2$ 、全反射率は64%、乱反射率は49%であり、太陽電池用基板としては十分な値を示した。

【0080】（実施例8）実施例6と同様に酸化亜鉛膜まで堆積した後、ポータブル電気炉（アサヒ理化製作所製 AFM-10）にいれ、設定温度250℃で30秒間加熱し、取り出し、水分量、電気抵抗、反射率の測定を行った。

【0081】その結果は、水分量が $5.5 \times 10^{-3} \text{ mol/cm}^3$ 、電気抵抗は $3.4 \Omega \text{ cm}^2$ 、全反射率は65%、乱反射率は50%であった。電気抵抗の値は、実施例1、実施例2に比べて少し高く、太陽電池用基板としては上限であるが、実用上は問題のない値を示した。

【0082】（実施例9）実施例6と同様に酸化亜鉛膜まで堆積した後、ポータブル電気炉（アサヒ理化製作所製 AFM-10）にいれ、設定温度500℃で20秒間加熱し、取り出し、水分量、電気抵抗、反射率の測定を行った。

【0083】その結果は、水分量が $1.02 \times 10^{-3} \text{ mol/cm}^3$ 、電気抵抗は $0.60 \Omega \text{ cm}^2$ と良好であったが、目視上では、酸化亜鉛膜表面がわずかに黄ばんでいた。反射率を測ってみると波長400nm〜700nmの比較的短波長の領域で全反射率、乱反射率とも数%とわずかながらの低下が見られたが、太陽電池用基板としてはぎりぎり使えるものであった。

【0084】これは、500℃の高温で20秒という比較的長い時間基板を加熱したために、一部酸素が抜けて黄ばんだと推定している。その他の実施例の結果も考慮すると、乾燥温度は200℃以上400℃以下が好ましい。

【0085】（比較例2）実施例6と同様に酸化亜鉛膜まで堆積した後、全く乾燥せず、水分量、電気抵抗、反射率の測定を行った。

【0086】その結果は、水分量が $9.9 \times 10^{-3} \text{ mol/cm}^3$ 、電気抵抗は $5.3 \sim 102 \Omega \text{ cm}^2$ と高抵抗でかつ不安定であり、太陽電池用基板としては不適当であった。

【0087】（実施例10）実施例6〜9、比較例2で作製した5つの基板上に半導体層、透明導電層、集電電極層を順に堆積し、太陽電池を作製した。

【0088】ここでは半導体層としては酸化亜鉛膜側から材料ガスとしてSiH₄、PH₃、H₂を用い、電力を

投入し厚み10nmのn型a-Si層を、さらにSiH₄、GeH₄、H₂を用い、厚み500nmのi型a-SiGe層を、さらにSiH₄、BF₃、H₂を用い、厚み10nmのp型μc-Si層を順次形成し、更に同様にa-SiGe層を有するnip半導体層を形成し、更にa-Si層を有するnip半導体層を形成してなるトリプルセル型の光起電力素子を用いた。なお、最初に形成*

水分量と太陽電池特性の関係

太陽電池用 基板	水分量 (mol/cm ²)	変換効率	短絡電流 (Jsc)	外-λ抵抗 (R _s)
実施例6	3.2×10 ⁻³	100	100	100
実施例7	2.7×10 ⁻³	101	101	99
実施例8	5.6×10 ⁻³	99	98	112
実施例9	1.02×10 ⁻³	97	95	102
比較例2	9.9×10 ⁻³	87	93	250

(実施例6の値を100として相対的な比較を示した)

【0091】表3から以下のことが分かる。

【0092】実施例9を除いて、水分量に応じて太陽電池のシリーズ抵抗は変化している。これは、乾燥温度が500℃と高かったために、アルミニウム表面が多少酸化され、抵抗がわずかに上がったためと思われる。

【0093】実施例8で1割強程シリーズ抵抗が増えているが、変換効率はほとんど減っておらず問題はない。しかしながら、比較例2のように水が9.9×10⁻³mol/cm²と増えると、途端にシリーズ抵抗が2.5倍となり著しく変換効率を下げてしまう。

【0094】実施例9では、短絡電流の減少による変換効率の低下がわずかに起こっている。このサンプルと実施例5のサンプルのQ値(量子効率)を比較すると、波長600~700nmの範囲で、トリプルセル内のミドルセル(2番目のnip半導体層)のQ値がわずかに下がっている。これは、波長400~700nmの範囲での基板の反射率の低下がもたらしたものと考えられる。

【0095】次に、実施例10同様の条件で最初のn型層形成温度を350℃にして太陽電池を形成したところ、実施例7、8の基板を用いた太陽電池の変換効率(実施例6の基板を用いた太陽電池(n型a-Si層の成膜温度250℃)の値を100としたときの相対的な値、以下、同様)はそれぞれ、98、95になった。ま※

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 1	実施例 8	実施例 7	実施例 8	実施例 9	比較例 2
生存率	100	85	100	80	100	95	95	100	85	100

【0101】いずれの場合も、太陽電池の実用上には十分な生存率である。しかしながら、詳細を見てみると、水の量が1.11×10⁻³mol/cm²と他と比べて少し少ない実施例4では、わずかながら生存率が低い。それに対して、ある程度の水を含んでいるその他の例では、太陽電池は程よい抵抗値を持ちシャントを引き起こしにくくなっていると考えられる。この原因は、粒界に沿って何らかの物質が動くために電気的な導通が起こる★50

*したn型a-Si層の形成温度は250℃とした。

【0089】透明導電層としては、ITOを蒸着法にて形成し、集電電極層としては、Cr続いてAuの金属を蒸着したものを用いた。この時の太陽電池特性の相対比較を表3に示す。

【0090】

【表3】

※た、これらのサンプルでは、酸化亜鉛膜が黒っぽく着色するのが観察された。これは、酸化亜鉛膜中の結合水がn型層形成時に脱離した影響と考えられる。

【0096】同様に、n型層形成温度を400℃としたところ、変換効率は、実施例6の基板で99、実施例7の基板で97、実施例8の基板で89となった。

【0097】n型層形成温度が350℃の場合と400℃の場合とで、実施例7の基板を用いた太陽電池の変換効率にあまり変化が見られないのは、もともと酸化亜鉛膜中に含まれる水の絶対量が少ないことも一因であると考えられる。

【0098】以上の結果からも、酸化亜鉛膜中に含まれる水分量は5.0×10⁻³mol/cm²以下がより好ましいことがわかる。

【0099】(実施例11)実施例1~4、実施例6~9、比較例1、2で作製した太陽電池用基板上に実施例5と同様の半導体層を堆積し、透明導電層を形成する際、0.25cm²のマスクを用いて基板上に20個の太陽電池を作製しその生存率(%)を比較した結果を表4に示す。

【0100】

【表4】

★と考えているが、水が粒界にあることで物質が動き難くなり、結果、耐環境性が向上すると考えている。

【0102】ただし、水の量が更に1.02×10⁻³mol/cm²と少ない実施例9の生存率が実施例4に比べて高いのは、前述したように、基板作製時の乾燥温度が500℃と高かったために、アルミニウム表面が多少酸化され、抵抗がわずかに上がったため、この影響で多少シャントしにくくなったものと思われる。

【0103】比較例1、2で生存率が高いのは、水の含まれ過ぎによる高抵抗化が原因であると思われる。

【0104】(実施例12)厚さ0.15mmのSUS430(2D表面)板を5cm角に切り出した。この板の上にスパッタ装置(ULVAC製 SBH-2206DE)で、アルゴン雰囲気中0.399Pa(3.0mTorr)、350℃、0.3Aの定電流を印加し、銀を200nm、続けてアルゴン雰囲気中0.399Pa(3.0mTorr)、350℃、0.5Aの定電流を印加し、酸化亜鉛膜を100nm成膜した。

【0105】次に、硝酸亜鉛0.2molとデキストリン0.1gを純水1リットルに溶解した水溶液をビーカーにとり、82℃に加熱した。この水溶液中で前記スパッタにて作製したSUS/銀/酸化亜鉛からなる基板をカソードとし、純度4Nの5cm角の亜鉛板をアノードとして直流電流を定電流モードで180mA印可し、厚さ2.0μmの酸化亜鉛膜をSUS/銀/酸化亜鉛からなる基板上に成膜した。この時のアノードと基板の間の距離は2cmとした。また、成膜中は、磁気攪拌子で水溶液を攪拌した。

【0106】こうして得られたサンプルをポータブル電気炉(アサヒ理化製作所製 AFM-10)にいれ、設定温度300℃で10秒間加熱し、水分量を測定したところ $4.9 \times 10^{-3} \text{ mol/cm}^3$ だった。このサンプルと実施例1のサンプルを用いてJIS規格のクロスハッチ試験(基盤目テープ法)と表面SEM観察を行った。

【0107】クロスハッチ試験の結果は実施例1では8点、実施例12では10点であった。どちらも太陽電池として問題はないが、あらかじめ100nmの酸化亜鉛膜をスパッタで堆積してあった実施例12の方がより密着性が強かった。

【0108】次に、SEM観察の結果では、銀表面に直接成膜した実施例1では、結晶粒の成長方向が部分的に偏っているところが見られたが、あらかじめ100nmの酸化亜鉛膜をスパッタで堆積してあった実施例12では、結晶粒の成長方向がアトランダムであった。この結果は、どちらの場合にも太陽電池用基板としては問題なく使用できるが、特に、工業的生産を考え大面積化をした場合、特性の均一性という観点からは多少実施例12の方が有利である可能性を示唆している。

【0109】上記の実施例同様、水を含有する雰囲気下

で雰囲気中の水の量を種々変えてスパッタリング法により酸化亜鉛膜を形成し、太陽電池を作製したところ、膜中水分量が $4.0 \times 10^{-4} \text{ mol/cm}^3$ 以上 $7.5 \times 10^{-3} \text{ mol/cm}^3$ 以下の範囲の酸化亜鉛膜を有する太陽電池では良好な特性が得られた。

【0110】

【発明の効果】以上示したように、酸化亜鉛膜中に $7.5 \times 10^{-3} \text{ mol/cm}^3$ 以下、好ましくは $4.0 \times 10^{-4} \text{ mol/cm}^3$ 以上のある程度の水を含んだ太陽電池用基板は、総合的に見て最適であると言える。

【0111】本発明の太陽電池用基板は、ある程度の水を含んでいるために太陽電池には程よい抵抗値を持ちシヤントを引き起こしにくくすることができる。この原因は、粒界に沿って何らかの物質が動くために電気的な導通が起こると考えているが、水が粒界にあることで物質が動き難くなり、結果、耐環境性が向上する。

【0112】また、ある程度水を含んでいるため、水が存在するための粒界のようなものが通常のスパッタ等のプロセスで作った酸化亜鉛膜より多いため、ごつごつと岩がごろごろしているような形状を形成すると思われる。そのため、高い乱反射率が得られ、結果として高い J_{sc} が得られる。

【0113】また、特に、水溶液からの電気化学的反応による電析法により形成された酸化亜鉛膜では、水分中に含まれる酸素のおかげで、スパッタ等のプロセスで作った酸化亜鉛膜に比べて、わずかながら亜鉛に対して酸素リッチな酸化亜鉛膜となり、全反射率がわずかに上がり、効率が上がる。

【0114】また、上記わずかながら亜鉛に対して酸素リッチな酸化亜鉛膜であるがために、この基板上に太陽電池(半導体膜)を形成する際の還元雰囲気中でも化学的に安定で、電気的特性、光学的特性を損なわれない。

【0115】また、特に、予め下引きに酸化亜鉛膜を1層設けてやることにより、密着力のある均一な酸化亜鉛膜が得られ、工業的にも優れた太陽電池用基板が得られる。

【0116】また、水溶液を用いて酸化亜鉛膜を形成した後に乾燥する温度を、直後に形成される半導体層の形成温度-100℃以上、より好ましくは形成温度以上とすることで、酸化亜鉛膜中の結合水が半導体層形成工程に悪影響を与えることを防ぐことができる。

フロントページの続き

(72)発明者 宮本 祐介
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

Fターム(参考) 5F051 AA04 AA05 CB11 CB15 CB24
DA04 FA04 FA14 GA02 GA06